

erhielten aus Acetophenon und Brom bei gewöhnlicher Temperatur das Bromacetophenon, und Hunnius beim Behandeln von Acetophenon mit 2 Molekülen Brom in der Kälte das Dibromacetophenon. Es wird wohl von Interesse sein zu ermitteln, ob auch die letztgenannten Reaktionen unter Mitwirkung des Lichtes erfolgen, oder nicht. Ob bei dem Einflusse des Lichtes chemische Strahlen oder auch Wärmestrahlen thätig sind, ob der Unterschied in dem Einflusse des direkten Sonnenlichtes und des zerstreuten Tageslichtes beim Bromiren des α -Phenylbromäthyls von gewöhnlichen und von polarisirten Strahlen herrührt (da bekanntlich reflektirtes Licht polarisirte Strahlen enthält), kann erst durch direkte Versuche ermittelt werden, und die Lösung dieser Fragen verspricht mir das Aethylbenzol, welches in so hohem Grade gegen Licht empfindlich ist. Um systematisch fortzuschreiten, werde ich auch die Einwirkung von Brom auf Benzol und Toluol einem erneuten Studium unterwerfen, um dann auf andere aromatische Verbindungen mit einer und mit mehreren Seitenketten überzugehen.

Lemberg in Galizien, Laboratorium des Prof. Radziszewski.

65. Br. Radziszewski: Ueber die Oxydation mittelst Wasserstoffsperoxyd.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Verhalten der Nitrile gegen Wasserstoffsperoxyd.

Aus den von mir angestellten Untersuchungen folgt, dass die Nitrile mit Wasserstoffsperoxyd in Amide übergehen unter Entwicklung molekularen Sauerstoffs, entsprechend der Gleichung: $R \cdot CN + 2H_2O_2 = R \cdot CONH_2 + O_2 + H_2O$. Die Einwirkung erfolgt besonders leicht in alkalischer Reaktion, und bei einer Temperatur von etwa $40^\circ C$. Besonders schön lässt sich die Reaktion zeigen, wenn man dazu solche Nitrile anwendet, deren Amide in Wasser schwer löslich sind, wie z. B. die aromatischen Nitrile, Kapronamid, Cyan u. s. w. Wenn man z. B. zu Wasserstoffsperoxyd Benzonitril und etwas Kalilauge hinzufügt, so geht bei der Bruttemperatur auch nach einigen Minuten beim heftigen Schütteln die ganze Menge des Nitrils in vollkommen reines krystallisirtes Benzamid über. Die Reaktion verläuft quantitativ. Besonders interessant ist das Verhalten des Cyans. Beim Auflösen in einer dreiprocentigen Lösung von Wasserstoffsperoxyd

geht dieses Gas schon nach wenigen Minuten, und nach Hinzufügen eines Tropfens Kalilauge sogleich und vollständig in Oxamid über, welches sich in schneeweissen, manchmal bis 6 mm langen Nadeln ausscheidet, wobei gleichzeitig molekularer Sauerstoff entweicht. Die Reaktion verläuft quantitativ — es bilden sich gar keine Nebenprodukte — und kann als Vorlesungsversuch dienen. Die Cyanwasserstoffsäure giebt dabei, wie es schon Atfield beobachtet hatte, auch Oxamid, aber nach meinen Untersuchungen bilden sich dabei auch Nebenprodukte. Man braucht auch keineswegs ganze Monate zu warten, um die Bildung des Oxamids zu constatiren, jedenfalls ist aber dazu die Zeit von einigen Stunden erforderlich. Da aber Formamid mit Wasserstoffsperoxyd kein Oxamid liefert, so bin ich der Meinung, dass bei der Reaktion zuerst ein Theil des Cyanwasserstoffs in Cyan übergeführt wird: $2\text{HCN} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + (\text{CN})_2$, und erst das so gebildete Cyan in Oxamid übergeht.

Meine Untersuchungen über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Schwefelverbindungen, Rhodanide und Senföle sind soweit vorgeschritten, dass ich darüber werde bald berichten können.

Lemberg in Galizien, Universitätslaboratorium.

66. Oscar Jacobsen: Bromsubstitutionsprodukte des Paraxylyls.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]
(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Monobromparaxylyl ist von Jannasch¹⁾ als eine bei 199.5—200.5 siedende Flüssigkeit beschrieben worden, die in der Kälte zu einer bei 9—10⁰ schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

Ich bin zweimal in die Lage gekommen, mir grössere Mengen dieses Körpers im Zustande höchster Reinheit verschaffen zu müssen, nämlich vor drei Jahren für die Synthese der Isoxylylsäure²⁾ und neuerdings für die Vergleichung mit einem aus käuflichem Orthoxylyl in geringer Menge als Verunreinigung erhaltenen Bromxylyl³⁾.

Beide Male entsprach mein Monobromparaxylyl insofern nicht der von Jannasch gegebenen Beschreibung, als es mir nicht gelang, das-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 171, 82; vergl. diese Berichte XVII, 2709.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2110.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2372.